



FR 99/01291

5

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

REC'D 30 JUN 1999

WIPO PCT

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le **31 MAI 1999**

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE

26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS Cédex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04
Télécopie : 01 42 93 59 30



THIS PAGE BLANK (USPTO)

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

Réservé à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES

19 JUIN 1998

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

98 07794 -

DÉPARTEMENT DE DÉPÔT

DATE DE DÉPÔT

B/K/98

2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle

☒ brevet d'invention

☐ demande divisionnaire

☐ certificat d'utilité

☐ transformation d'une demande de brevet européen

demande initiale

☐ brevet d'invention

n° du pouvoir permanent

références du correspondant

téléphone

0A98133/SG

01.47.56.88.03

Établissement du rapport de recherche

☐ diffère

☒ immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance

☐ oui

☒ non

Titre de l'invention (200 caractères maximum)

Composition de teinture d'oxydation des fibres kératiniques et procédé de teinture mettant en oeuvre cette composition

3 DEMANDEUR (S) n° SIREN

code APE-NAF

Norm et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

L'OREAL

Forme juridique

S. A.

Nationalité (s) Française

Adresse (s) complète (s)

Pays

4 RUE ROYALE
75008 PARIS

FRANCE

En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre

4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs

☐ oui

☒ non

Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES

☐ requise pour la 1ère fois

☐ requise antérieurement au dépôt : joindre copie de la décision d'admission

6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE

pays d'origine

numéro

date de dépôt

nature de la demande

7 DIVISIONS

antérieures à la présente demande n°

date

n°

date

8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE

(nom et qualité du signataire)

L. MISZPUTEN

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION

SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI

[Signature]

[Signature]



BREVET D'INVENTION, CERTIFICAT D'UTILITE

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

DIVISION ADMINISTRATIVE DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Petersbourg

75800 Paris Cédex 08

Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

0A98133/SG

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

9807754

TITRE DE L'INVENTION :

Composition de teinture d'oxydation des fibres kératiniques et procédé de teinture mettant en œuvre cette composition

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

L'OREAL

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

AUDOUSSET Marie-Pascale

1 allée Louis Juvet

92600 ASNIERES

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

19/06/1998 - LAURENT MISZPUTEN

L'invention a pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une première base d'oxydation choisie parmi les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines, de la
5 N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine à titre de deuxième base d'oxydation, et au moins un coupleur choisi parmi les méta-aminophénols et les méta-phénylènediamines, ainsi que le procédé de teinture mettant en œuvre cette composition.

10 Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylènediamines, des ortho ou paraaminophénols, des bases hétérocycliques, appelés généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de colorants d'oxydation, ou bases d'oxydation, sont
15 des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants.

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces
20 derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés hétérocycliques.

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des
25 coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue
30 face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possible, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa

5 racine.

Il a déjà été proposé, notamment dans la demande de brevet FR-A-2 750 048, des compositions pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques contenant, à titre de base d'oxydation, des pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines, éventuellement associées

10 avec un ou plusieurs coupleurs. Cependant, les colorations obtenues ne sont pas toujours assez puissantes, chromatiques ou résistantes aux différentes agressions que peuvent subir les cheveux.

Or, la Demanderesse vient maintenant de découvrir qu'il est possible d'obtenir de

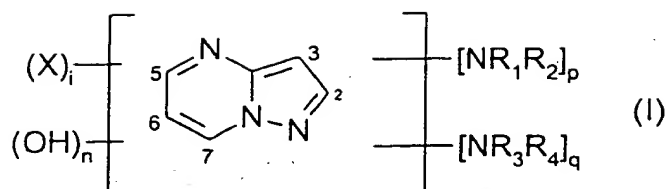
15 nouvelles teintures, capables de conduire à des colorations puissantes, peu sélectives et résistant bien aux diverses agressions que peuvent subir les fibres, en associant au moins une pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine de formule (I) définie ci-après à titre de première base d'oxydation, de la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine et/ou au moins un de ses sels d'addition avec un acide à

20 titre de deuxième base d'oxydation, et au moins un coupleur choisi parmi des méta-aminophénols convenablement sélectionnés et les méta-phénylènediamines.

Cette découverte est à la base de la présente invention.

25 L'invention a donc pour premier objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :

30 - au moins une première base d'oxydation choisie parmi les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (I) suivante, leurs sels d'addition avec un acide ou avec une base :



dans laquelle :

- 5 - R_1 , R_2 , R_3 et R_4 désignent, identiques ou différents un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1 - C_4 , un radical aryle, un radical hydroxyalkyle en C_1 - C_4 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2 - C_4 , un radical $(C_1$ - C_4)alcoxy alkyle en C_1 - C_4 , un radical amino alkyle en C_1 - C_4 (l'amine pouvant être protégée par un acétyle, un uréido, un sulfonyl), un radical $(C_1$ - C_4)alkyl amino alkyle en C_1 - C_4 , un radical
- 10 di- $[(C_1$ - C_4)alkyl] amino alkyle en C_1 - C_4 (les dialkyles pouvant former un cycle aliphatique ou hétérocyclique à 5 ou 6 chaînons); un radical hydroxy $(C_1$ - C_4)alkyl- ou di-[hydroxy $(C_1$ - C_4) alkyl]-amino alkyle en C_1 - C_4 ;

- les radicaux X désignent, identiques ou différents, un atome d'hydrogène, un
- 15 radical alkyle en C_1 - C_4 , un radical aryle, un radical hydroxyalkyle en C_1 - C_4 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2 - C_4 , un radical amino alkyle en C_1 - C_4 , un radical $(C_1$ - C_4)alkyl amino alkyle en C_1 - C_4 , un radical di- $[(C_1$ - C_4)alkyl] amino alkyle en C_1 - C_4 (les dialkyles pouvant former un cycle aliphatique ou hétérocyclique à 5 ou 6 chaînons), un radical hydroxy $(C_1$ - C_4)alkyl ou di-[hydroxy $(C_1$ - C_4)alkyl]amino alkyle
- 20 en C_1 - C_4 , un radical amino, un radical $(C_1$ - C_4)alkyl- ou di- $[(C_1$ - C_4)alkyl]-amino; un atome d'halogène, un groupe acide carboxylique, un groupe acide sulfonique;

- i vaut 0, 1, 2 ou 3 ;
- p vaut 0 ou 1 ;
- 25 - q vaut 0 ou 1 ;
- n vaut 0 ou 1 ;

sous réserve que :

- (i) la somme $p + q$ est différente de 0 ;

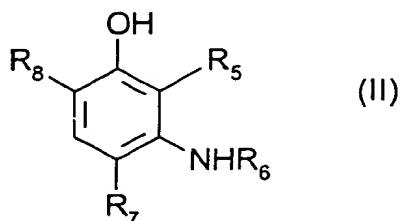
- (ii) lorsque $p + q$ est égal à 2, alors n vaut 0 et les groupes NR_1R_2 et NR_3R_4 occupent les positions (2,3) ; (5,6) ; (6,7) ; (3,5) ou (3,7) ;
- (iii) lorsque $p + q$ est égal à 1 alors n vaut 1 et le groupe NR_1R_2 (ou NR_3R_4) et le groupe OH occupent les positions (2,3) ; (5,6) ; (6,7) ; (3,5) ou (3,7) ;

5

- au moins une deuxième base d'oxydation choisie parmi la N,N-bis-(β -hydroxy-éthyl) paraphénylènediamine et ses sels d'addition avec un acide ; et

- au moins un coupleur choisi parmi les méta-phénylènediamines et les méta-aminophénols de formule (II) suivante et leur sels d'addition avec un acide :

10



dans laquelle :

- R_5 et R_8 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel que le chlore, le brome, l'iode ou le fluor, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, alcoxy en C₁-C₄, monohydroxyalcoxy en C₁-C₄ ou polyhydroxyalcoxy en C₂-C₄ ;
- R_6 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄ ou polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, aminoalkyle en C₁-C₄ ;
- R_7 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄ ou un atome d'halogène choisi parmi le chlore, le brome ou le fluor ;

20

25

étant entendu que lorsque R_5 représente un atome de chlore et que R_6 et R_7 représentent simultanément un atome d'hydrogène, alors R_8 est différent d'un radical méthyle.

La composition tinctoriale conforme à l'invention conduit à des colorations puissantes, chromatiques, présentant une faible sélectivité et d'excellentes propriétés de résistances à la fois vis à vis des agents atmosphériques tels que la

lumière et les intempéries et vis à vis de la transpiration et des différents traitements que peuvent subir les cheveux.

L'invention a également pour objet un procédé de teinture d'oxydation des fibres
5 kératiniques mettant en œuvre cette composition tinctoriale.

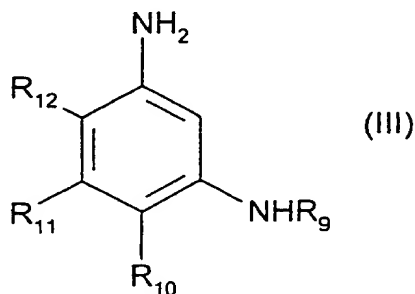
Les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (I) utilisables à titre de première base
d'oxydation dans la composition tinctoriale conforme à l'invention sont des
composés connus et décrits dans la demande de brevet FR-A-2 750 048 dont le
10 contenu fait partie intégrante de la présente demande.

Parmi les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (I), utilisables à titre de base
d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut
notamment citer :

- 15 - la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
- la 2-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
- la 2,5-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
- la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ;
- la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ;
- 20 - le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ;
- le 3-amino 5-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ;
- le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol ;
- le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol ;
- la 3-amino-7-β-hydroxyéthylamino-5-méthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine ;
- 25 - le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol ;
- le 2-[(3-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-
éthanol ;
- le 2-[(7-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-
éthanol ;
- 30 - la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
- la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
- la 2, 5, N-7, N-7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;

et leurs sels d'addition avec un acide ou avec une base.

Les méta-phénylènediamines utilisables à titre de colorant dans la composition tinctoriale conforme à l'invention sont de préférence choisies parmi les composés de formule (III) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

- 10 - R_9 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 ou polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 ;
- R_{10} et R_{11} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalcoxy en C_1-C_4 ou polyhydroxyalcoxy en C_2-C_4 ;
- 15 - R_{12} représente un atome d'hydrogène, un radical alkoxy en C_1-C_4 , aminoalkoxy en C_1-C_4 , monohydroxyalkoxy en C_1-C_4 , polyhydroxyalkoxy en C_2-C_4 ou un radical 2,4-diaminophénoxyalkoxy.

Parmi les méta-phénylènediamines de formule (III) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer la métaphénylènediamine, le 3,5-diamino 1-éthyl 2-méthoxybenzène, le 3,5-diamino 2-méthoxy 1-méthyl benzène, le 2,4-diamino 1-éthoxybenzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le bis-(2,4-diaminophénoxy) méthane, le 1-(β -aminoéthoxy) 2,4-diamino benzène, le 2-amino 1-(β -hydroxyéthoxy) 4-méthylamino benzène, le 2,4-diamino 1-éthoxy 5-méthyl benzène, le 2,4-diamino 5-(β -hydroxyéthoxy) 1-méthylbenzène, le 2,4-diamino 1-(β,γ -dihydroxypropyloxy) benzène, le 2,4-diamino

1-(β -hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino 4-N-(β -hydroxyéthyl) amino 1-méthoxy benzène, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les méta-aminophénols de formule (II) utilisables à titre de coupleur dans la composition tinctoriale conforme à l'invention, on peut plus particulièrement citer le
 5 méta-aminophénol, le 5-amino 2-méthoxy phénol, le 5-amino 2-(β -hydroxyéthoxy) phénol, le 5-amino 2-méthyl phénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl)amino 4-méthoxy 2-méthyl phénol, le 5-amino 4-méthoxy 2-méthyl phénol, le 5-amino
 10 4-chloro 2-méthyl phénol, le 5-amino 2,4-diméthoxy phénol, le 5-(γ -hydroxypropylamino) 2-méthyl phénol, 3-amino 6-chloro phénol, le 3-amino 6-bromo phénol, le 3-(β -aminoéthyl)amino 6-chloro phénol, le 3-(β -hydroxyéthyl)amino 6-chloro phénol et leurs sels d'addition avec un acide.

15 La ou les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (I) conformes à l'invention et/ou le ou leurs sels d'addition avec un acide ou avec une base représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale conforme à l'invention, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

20 La N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine et/ou le ou ses sels d'addition avec un acide utilisables à titre de deuxième base d'oxydation dans la composition tinctoriale conforme à l'invention représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale conforme à l'invention, et
 25 encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

La ou les méta-phénylènediamines et/ou le ou les méta-aminophénols de formule (II) et/ou le ou leurs sels d'addition avec un acide représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale et
 30 encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut en outre contenir un ou plusieurs coupleurs différents des méta-phénylènediamines et des méta-aminophénols de formule (II) et/ou un ou plusieurs colorants directs, notamment pour modifier les nuances ou les enrichir en reflets.

5

Parmi les coupleurs pouvant être présents à titre additionnel dans la composition tinctoriale conforme à l'invention, on peut notamment citer les métadiphénols, les coupleurs hétérocycliques et leurs sels d'addition avec un acide.

- 10 D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales de l'invention (bases d'oxydation et coupleurs) sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates. Les sels d'addition avec une base utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales de l'invention sont
- 15 notamment ceux obtenus avec la soude, la potasse, l'ammoniaque ou les amines.

- Le milieu approprié pour la teinture (ou support) de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne
- 20 seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols en C₁-C₄, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérol ; les glycols et éthers de glycols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme
- 25 l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

- Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition
- 30 tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12 environ, et de préférence entre 5 et 12 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques.

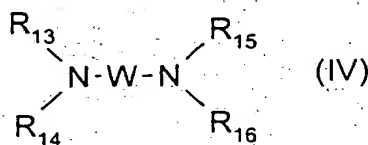
5

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

10

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines, le 2-méthyl 2-amino propanol ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (IV) suivante :

15



dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₄ ; R₁₃, R₁₄, R₁₅ et R₁₆, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄.

20

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques tels que par exemple des gommes de guar non-ioniques, des agents antioxydants, des enzymes telles que des oxydo-réductases à 2 électrons, des peroxydases ou des laccases, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents

30

dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non modifiées, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

- 5 Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition tinctoriale conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.
 - 10 La composition tinctoriale conforme à l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de poudres, de crèmes, de gels, éventuellement pressurisés, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.
 - 15 L'invention a également pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en œuvre la composition tinctoriale telle que définie précédemment.
- Selon ce procédé, on applique sur les fibres la composition tinctoriale telle que
- 20 définie précédemment, la couleur étant révélée à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.
 - 25 Selon une forme de mise en œuvre particulièrement préférée du procédé de teinture selon l'invention, on mélange, au moment de l'emploi, la composition tinctoriale décrite ci-dessus avec une composition oxydante contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant présent en une quantité suffisante pour développer une coloration. Le mélange obtenu est ensuite
 - 30 appliqué sur les fibres kératiniques et on laisse poser pendant 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, après quoi on rince, on lave au shampoing, on rince à nouveau et on sèche.

L'agent oxydant présent dans la composition oxydante telle que définie ci-dessus peut être choisi parmi les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et parmi lesquels on peut citer le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, les peracides, les enzymes telles que les oxydo-réductases à 2 électrons, les peroxydases et les laccases. Le peroxyde d'hydrogène est particulièrement préféré.

Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant tel que défini ci-dessus est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence entre 3 et 12 environ et encore plus préférentiellement entre 5 et 11. Il est ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis précédemment.

La composition oxydante telle que définie ci-dessus peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis précédemment.

La composition qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition tinctoriale telle que définie ci-dessus et un second compartiment renferme la composition oxydante telle que définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant en limiter la portée.

EXEMPLES

5

EXEMPLES 1 ET 2 DE TEINTURE

On a préparé les compositions tinctoriales suivantes (teneurs en grammes) :

EXEMPLE	1	2
Pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, 2HCl	0,666	0,666
N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine	0,936	0,936
2-méthyl 5-N-(β-hydroxyéthyl)amino phénol	1,0	-
2,4-diamino 1-(β-hydroxyéthoxy) benzène, 2HCl	-	1,446
Support de teinture commun	(*)	(*)
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g

10

(*) : Support de teinture commun :

- Alcool éthylique à 96°	18	g
- Sel pentasodique de l'acide diéthylène triamino pentacétique	1,1	g
15 - Ammoniaque à 20% de NH ₃	10	g

Au moment de l'emploi, on a mélangé poids pour poids chacune des compositions tinctoriales décrites ci-dessus avec une solution de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6% en poids).

20

Chacun des mélange ainsi réalisé a été appliqué pendant 30 minutes sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs. Les mèches ont ensuite été rincées, lavées avec un shampoing standard, rincées à nouveau puis séchées.

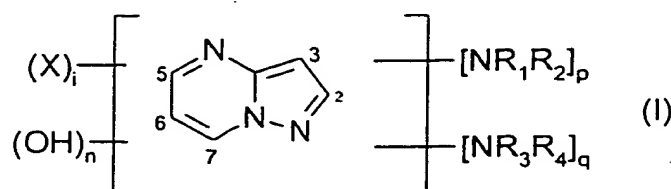
Les cheveux ont été teints dans une nuance figurant dans le tableau ci-après :

EXEMPLE	NUANCE OBTENUE
1	Violine cendré
2	Bleu

REVENDEICATIONS

1. Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :

- au moins une première base d'oxydation choisie parmi les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (I) suivante, leurs sels d'addition avec un acide ou avec une base :



dans laquelle :

- R_1 , R_2 , R_3 et R_4 désignent , identiques ou différents un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1 - C_4 , un radical aryle, un radical hydroxyalkyle en C_1 - C_4 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2 - C_4 , un radical $(C_1$ - C_4)alcoxy alkyle en C_1 - C_4 , un radical amino alkyle en C_1 - C_4 (l'amine pouvant être protégée par un acétyle, un uréido, un sulfonyl), un radical $(C_1$ - C_4)alkyl amino alkyle en C_1 - C_4 , un radical di- $[(C_1$ - C_4)alkyl] amino alkyle en C_1 - C_4 (les dialkyles pouvant former un cycle aliphatique ou hétérocyclique à 5 ou 6 chaînons), un radical hydroxy $(C_1$ - C_4)alkyl- ou di-[hydroxy $(C_1$ - C_4) alkyl]-amino alkyle en C_1 - C_4 ;

- les radicaux X désignent , identiques ou différents, un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1 - C_4 , un radical aryle, un radical hydroxyalkyle en C_1 - C_4 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2 - C_4 , un radical amino alkyle en C_1 - C_4 , un radical $(C_1$ - C_4)alkyl amino alkyle en C_1 - C_4 , un radical di- $[(C_1$ - C_4)alkyl] amino alkyle en C_1 - C_4 (les dialkyles pouvant former un cycle aliphatique ou hétérocyclique à 5 ou 6 chaînons), un radical hydroxy $(C_1$ - C_4)alkyl ou di-[hydroxy $(C_1$ - C_4)alkyl]amino alkyle

en C_1-C_4 , un radical amino, un radical (C_1-C_4) alkyl- ou di- $[(C_1-C_4)$ alkyl]-amino ; un atome d'halogène, un groupe acide carboxylique, un groupe acide sulfonique ;

- i vaut 0, 1, 2 ou 3 ;

5 - p vaut 0 ou 1 ;

- q vaut 0 ou 1 ;

- n vaut 0 ou 1 ;

sous réserve que :

10 - (i) la somme $p + q$ est différente de 0 ;

- (ii) lorsque $p + q$ est égal à 2, alors n vaut 0 et les groupes NR_1R_2 et NR_3R_4 occupent les positions (2,3) ; (5,6) ; (6,7) ; (3,5) ou (3,7) ;

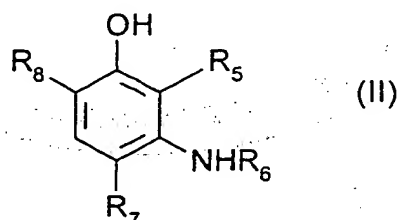
- (iii) lorsque $p + q$ est égal à 1 alors n vaut 1 et le groupe NR_1R_2 (ou NR_3R_4) et le groupe OH occupent les positions (2,3) ; (5,6) ; (6,7) ; (3,5) ou (3,7) ;

15

- au moins une deuxième base d'oxydation choisie parmi la N,N-bis-(β -hydroxy-éthyl) paraphénylènediamine et ses sels d'addition avec un acide ; et

- au moins un coupleur choisi parmi les méta-phénylènediamines et les méta-aminophénols de formule (II) suivante, et leur sels d'addition avec un acide :

20



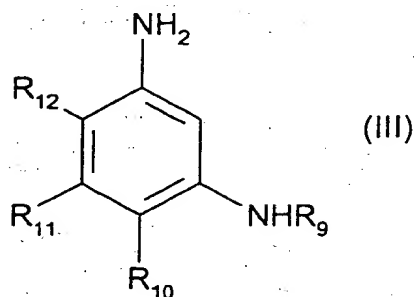
dans laquelle :

- R_5 et R_8 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel que le chlore, le brome, l'iode ou le fluor, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , alcoxy en C_1-C_4 , monohydroxyalcoxy en C_1-C_4 ou polyhydroxyalcoxy en C_2-C_4 ;

25

- R₆ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄ ou polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, aminoalkyle en C₁-C₄ ;
 - R₇ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄ ou un atome d'halogène choisi parmi le chlore, le brome ou le fluor ;
- étant entendu que lorsque R₅ représente un atome de chlore et que R₆ et R₇ représentent simultanément un atome d'hydrogène, alors R₈ est différent d'un radical méthyle.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (I) sont choisies parmi :
- la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
 - la 2-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
 - la 2,5-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
 - la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ;
 - la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ;
 - le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ;
 - le 3-amino 5-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ;
 - le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol ;
 - le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol ;
 - la 3-amino-7-β-hydroxyéthylamino-5-méthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine ;
 - le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol ;
 - le 2-[(3-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol ;
 - le 2-[(7-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol ;
 - la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
 - la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
 - la 2, 5, N-7, N-7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
- et leurs sels d'addition avec un acide ou avec une base.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que les métaphénylènediamines sont choisies parmi les composés de formule (III) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



5

dans laquelle :

- R_9 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 ou polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 ;
- 10 - R_{10} et R_{11} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalcoxy en C_1-C_4 ou polyhydroxyalcoxy en C_2-C_4 ;
- R_{12} représente un atome d'hydrogène, un radical alkoxy en C_1-C_4 , aminoalkoxy en C_1-C_4 , monohydroxyalkoxy en C_1-C_4 , polyhydroxyalkoxy en C_2-C_4 ou un radical
- 15 2,4-diaminophénoxyalkoxy.

4. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que les métaphénylènediamines sont choisies parmi la métaphénylènediamine, le 3,5-diamino 1-éthyl 2-méthoxybenzène, le 3,5-diamino 2-méthoxy 1-méthyl benzène, le

20 2,4-diamino 1-éthoxybenzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le bis-(2,4-diaminophénoxy) méthane, le 1-(β -aminoéthoxy) 2,4-diamino benzène, le 2-amino 1-(β -hydroxyéthoxy) 4-méthylamino benzène, le 2,4-diamino 1-éthoxy 5-méthyl benzène, le 2,4-diamino 5-(β -hydroxyéthoxy) 1-méthylbenzène, le 2,4-diamino 1-(β,γ -dihydroxypropyloxy) benzène, le 2,4-diamino

25 1-(β -hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino 4-N-(β -hydroxyéthyl) amino 1-méthoxy benzène, et leurs sels d'addition avec un acide.

5. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que les méta-aminophénols sont choisis parmi le méta-aminophénol, le 5-amino 2-méthoxy phénol, le 5-amino 2-(β -hydroxyéthoxy) phénol, le 5-amino 2-méthyl phénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl)amino 4-méthoxy 2-méthyl phénol, le 5-amino 4-méthoxy 2-méthyl phénol, le 5-amino 4-chloro 2-méthyl phénol, le 5-amino 2,4-diméthoxy phénol, le 5-(γ -hydroxypropylamino) 2-méthyl phénol, 3-amino 6-chloro phénol, le 3-amino 6-bromo phénol, le 3-(β -aminoéthyl)amino 6-chloro phénol, le 3-(β -hydroxyéthyl)amino 6-chloro phénol et leurs sels d'addition avec un acide.
6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la ou les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (I) et/ou le ou leurs sels d'addition avec un acide ou avec une base représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
7. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que la ou les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (I) et/ou le ou leurs sels d'addition avec un acide ou avec une base représentent de 0,005 à 6 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine et/ou le ou ses sels d'addition avec un acide représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
9. Composition selon la revendication 5, caractérisée par le fait que la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine et/ou le ou ses sels d'addition avec un acide représentent de 0,005 à 6 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la ou les méta-phénylènediamines et/ou le ou les méta-

aminophénols de formule (II) et/ou le ou leurs sels d'addition avec un acide représentent de 0,0001 à 10 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

- 5 11. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait que la ou les méta-phénylènediamines et/ou le ou les méta-aminophénols de formule (II) et/ou le ou leurs sels d'addition avec un acide représentent de 0,005 à 5 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
- 10 12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates et que les sels d'addition avec une base sont choisis parmi ceux obtenus avec la soude, la potasse, l'ammoniaque ou les amines.
- 15 13. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'on applique sur lesdites fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 12, et que l'on révèle la couleur à pH
- 20 acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement.
14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé par le fait que l'agent oxydant
- 25 présent dans la composition oxydante est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels, les peracides, et les enzymes.
15. Dispositif à plusieurs compartiments, ou "kit" de teinture à plusieurs
- 30 compartiments, dont un premier compartiment renferme une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 12 et un second compartiment renferme une composition oxydante.



THIS PAGE BLANK (USPTO)